

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 9.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1929

PAR

Henri SZANCER

Pharmacien de l'Université de Cracovie

JURY { MM. BÉHAL, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTE DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 9.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1929

PAR

Henri SZANCER

Pharmacien de l'Université de Cracovie

JURY

{ MM. BÉHAL, *Président.*
DELÉPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^e ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
 PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
 G. DURSANT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. N...	Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, ✱, ☉ I.	Botannique générale.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	Physique.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. ✱, ☉ I. et A. VILLIERS, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	MM. PICON, ☉ I.
DAMIENS, ✱, ☉ A.	FABRE, ☉ A.
LUTZ, ✱, ☉ I.	MASCRÉ, ☉ I.
LAUNOY, O. ✱, ☉ A.	FLEURY, ☉ I.
HÉRISSEY, ✱, ☉ I.	BACH, ☉ I.
DELABY, ✱, ☉ A.	



CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I.	Chimie générale.
SOMMELET, ✱, ☉ I., FABRE, ☉ A. : <i>agrégés</i> ,	chargés des travaux de
SOUÈGES, ☉ I.	Chimie analytique.
LEROUX, ☉ I.	Micrographie.
DEVAL, ☉ I.	Physique.
HÉRISSEY, ✱, ☉ I., DELABY, ✱, ☉ A., et PICON, ☉ I. :	Microbiologie.
<i>agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.</i>	

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☉ I.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'honneur

Hommage respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ M. SOMMELET

Pharmacien en chef des Hôpitaux
Chevalier de la Légion d'honneur

Témoignage de profonde gratitude.

A MONSIEUR LE DOCTEUR K. DZIEWONSKI

Professeur à l'Université de Cracovie

et

MONSIEUR LE DOCTEUR J. SUSZKO

Professeur à l'Ecole polytechnique de Léopol

Reconnaissant hommage.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL

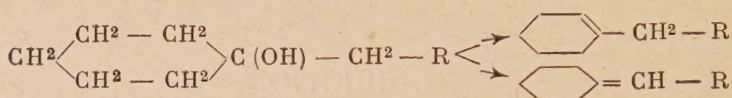
INTRODUCTION

Au cours des années 1904-1907, MM. Sabatier et Mailhe, utilisant les matières premières que la méthode d'hydrogénation de Sabatier-Senderens fournissait si facilement, préparèrent au départ du cyclohexane et de la cyclohexanone par la méthode de Grignard un certain nombre d'alcools (1).

Le chlorure de cyclohexyle transformé en son dérivé magnésien réagit sur les aldéhydes ou les cétones grasses et aromatiques pour engendrer des composés organomagnésiens qui, traités par l'eau, conduisent à des alcools primaires, secondaires ou tertiaires de formule générale $C^6H^{11}COH \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \searrow R' \end{smallmatrix}$, où R et R' peuvent être de l'hydrogène ou des résidus hydrocarbonés de nature variée. La cyclohexanone, traitée par les dérivés magnésiens halogénés gras ou aromatiques, fournit des alcools tertiaires.

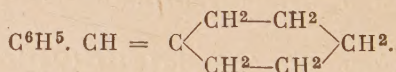
1. C. r. 138, p. 1321 (1904) ; 139, p. 343 (1904) ; Bl (3) 33, p. 76 (1905) ; A. ch. (8) 10, p. 527 (1907).

Ces alcools ont permis d'obtenir, entre autres dérivés, les hydrocarbures éthyléniques résultant de leur déshydratation. Les carbures dérivant des alcools tertiaires préparés au moyen de la cyclohexanone pouvaient répondre à deux constitutions différentes suivant le sens de la déshydratation :



MM. Sabatier et Mailhe n'étaient pas fixés sur leur constitution réelle, « l'élimination de l'hydrogène entraîné par l'oxydrile pouvant avoir lieu aux dépens du noyau cyclohexanique qui portait l'oxydrile ou bien du résidu voisin » (1).

Les mêmes savants attribuent aux hydrocarbures dérivant des alcools secondaires la constitution de corps non saturés à une double liaison exocyclique. En choisissant, comme exemple, le cyclohexylphénylcarbinol, l'hydrocarbure éthylénique, qui en dérive, d'après ces auteurs devrait être le benzyli-dènecyclohexane :

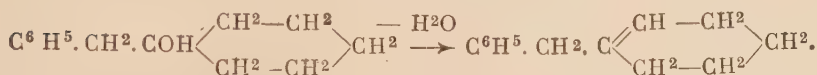


Etait-ce bien là la constitution de ce carbure et de ses analogues ? La question se posait, en effet, en raison de ce que Wallach avait déduit de ses recherches une règle relative à ce sujet. Il démontrait en effet que les alcools hydroaromatiques saturés (1)

fournissent, par déshydratation, exclusivement ou presque, des hydrocarbures éthyléniques ayant une double liaison endocyclique, autrement dit dérivés du cyclohexène (II) :



Cette règle permettrait d'espérer que, par exemple, dans le cas du benzyl-1-cyclohexanol-1, il se formerait du benzyl-cyclohexène-1,2 :



D'autre part, Auwers et Peters (1) démontrèrent, dans une série d'expériences, que la déshydratation des alcools cycliques non saturés conduit aux hydrocarbures diéthyléniques dans lesquels une des doubles liaisons se trouverait en position semicyclique :

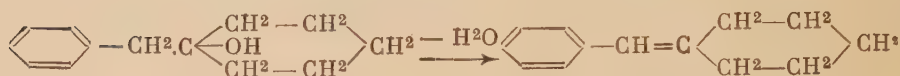


Quelque temps plus tard, Auwers en collaboration avec Treppmann (2) s'est proposé de soumettre à un examen plus approfondi la règle de Wallach en l'appliquant à l'hydrocarbure éthylénique dérivé du benzyl-1-cyclohexanol-1. Comme il existe toujours une préférence pour la formation des systèmes de doubles liaisons conjuguées, les auteurs alle-

1. Ber. 43, p. 3076 (1910).

2. Ber. 48, p. 1207 (1915).

mands ont été amenés à adopter l'hypothèse que, le cas échéant, il se formerait non du benzyl-1-cyclohexène-1,2, mais du benzyldènecyclohexane, hydrocarbure à double liaison exocyclique :



Cette question a été à peu près résolue par Klages et Friedemann (1). Se basant sur une étude spectrochimique de l'hydrocarbure, ils démontrèrent qu'à ce point de vue, il se comportait normalement et constituait par suite le benzyl-1-cyclohexène-1,2 ; cette conclusion se trouvait confirmée par le fait que le sodium en milieu alcoolique, à chaud, ne le réduit pas.

Mais, comme le prétendent Auwers et Treppmann, le fait qu'une réduction de l'hydrocarbure, dans les conditions mentionnées, n'a pas lieu, ne peut pas fournir des preuves en faveur du benzyl-1-cyclohexène-1,2, Klages ayant, lui-même, démontré ailleurs (2) que les $\beta\beta$ -dialcoylstyrolènes du type $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{CR}^2$ et les autres composés du groupe $\text{---C}=\text{CR}^2$ ne sont pas attaqués par le sodium dans l'alcool bouillant ; or le benzyldènecyclohexane peut être rangé parmi ces dérivés du styrolène. Les mêmes auteurs préparèrent alors les deux alcools isomères, le cyclohexylphénylcarbinol et le benzyl-1-cyclohexanol-1 et les déshydratèrent pour obtenir

2. Friedemann : Inaugurale Dissertation. Heidelberg (1907).

1. Ber. 37, p. 1722, 3987 (1904).

les deux hydrocarbures éthyléniques que l'on pouvait facilement comparer. Mais, chose inattendue, ils arrivèrent dans les deux cas au même carbure, le benzyl-1-cyclohexène-1,2. Ainsi l'opinion de MM. Sabatier et Mailhe sur la constitution du carbure dérivé du cyclohexylphénylcarbinol à savoir qu'il y avait production de benzylidèncyclohexane, était à abandonner ; en même temps la règle de Wallach et la thèse de Klages et Friedemann trouvaient une nouvelle confirmation, d'autant plus que les déterminations de la réfraction moléculaire effectuées par Auwers et Treppmann concordaient parfaitement avec les résultats de Friedemann.

Pour ajouter encore une preuve d'ordre purement chimique, Auwers et Treppmann soumirent le carbure dérivé du benzyl-1-cyclohexanol-1 à l'oxydation permanganique. Cette opération, ayant donné presque exclusivement de l'acide benzoïque, on n'en pouvait pas tirer de conclusions définitives, le benzyl-1-cyclohexène-1,2 et le benzylidèncyclohexane s'oxydant tous deux avec formation de cet acide.

L'impossibilité d'obtenir par cette dernière voie des renseignements décisifs a conduit ces savants à soumettre les deux carbures à une série de transformations méthodiques qui leur a permis d'aboutir dans l'un et l'autre cas à la benzyl-1-cyclohexanone-2 (1). La formation de ce composé ne permettait

I. Ces recherches sont décrites au chapitre II, p. 37.

que de conclure que les deux hydrocarbures répondaient, l'un et l'autre, à la constitution du benzyl-1-cyclohexène-1.2.

Il ne restait pour les deux carbures étudiés que quelques différences de leurs constantes physiques. Auwers et Treppmann rapportaient en partie ces variations à la diversité des déshydratants utilisés.

La question semblait alors entièrement résolue lorsque Reich, Wijck et Waelle (1) dans un travail sur la vitesse de fixation du brome par les dérivés dialcoylés du styrolène, paru six ans après la publication des recherches d'Auwers et Treppmann, attribuent au carbure résultant de la déshydratation sulfurique du cyclohexylphénylcarbinol, la constitution du benzylidénecyclohexane et par conséquent d'un dérivé styrolénique.

Etant donnés ces faits, nous nous sommes proposé sur les indications de M. Sommelet, d'entreprendre quelques recherches sur le sujet de la constitution chimique des hydrocarbures éthyléniques que l'on obtient quand on déshydrate, dans des conditions semblables, le cyclohexylphénylcarbinol d'une part et le benzyl-1-cyclohexanol-1 de l'autre. Il semblait devoir être intéressant de comparer les résultats ainsi obtenus à ceux de nos devanciers.

Au cours de ces recherches, nous avons été amenés à mettre en accord certaines d'entre les données de la littérature chimique relatives aux constantes

1. *Helv. chim., act.* 4, p. 242 (1921).

physiques des corps qui nous servaient de matière première. Nous avons aussi préparé, entre autres, l'hexahydrobenzhydrylamine $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{matrix} \rangle \text{CH} - \text{NH}^2$ et ses sels qui ne semblent pas avoir été décrits jusqu'à présent. Cette amine, de même d'ailleurs que le cyclohexylphénylcarbinol qui lui correspond, contient un atome de carbone asymétrique, ces corps apparaissent alors comme dédoublables en antipodes optiques.

C'était un des buts de ce travail que le temps limité dont nous disposions ne nous a pas permis d'atteindre.

Les résultats de notre travail sont groupés dans deux chapitres, dont le premier contient la préparation de la matière première, c'est-à-dire du cyclohexylphénylcarbinol et du benzyl-4-cyclohexanol-1. On y trouvera également la description de l'hexahydrobenzophénone et d'autres dérivés de l'alcool secondaire.

Le deuxième chapitre contient la préparation des hydrocarbures éthyléniques, leur description et les recherches sur leur constitution.

Le dernier chapitre est réservé aux conclusions.

Avant d'aborder le sujet de cette thèse, qu'il nous soit permis de remercier de la façon la plus vive M. le Professeur A. Béhal de l'honneur qu'il nous a fait en nous recevant dans son laboratoire et de l'intérêt indulgent qu'il nous a toujours témoigné.

Que M. le Professeur agrégé M. Sommelet accepte l'assurance de notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a voulu guider nos recherches ; nous le prions de vouloir bien croire à nos sentiments respectueux.

Nous prions nos premiers Maîtres en chimie organique, MM. les Professeurs K. Dziewonski et J. Suszko, de considérer le présent travail comme hommage respectueux d'un élève reconnaissant.

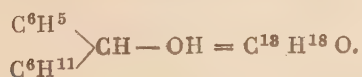
Nous remercions également M. le Professeur M. Délépine d'avoir consenti à faire partie de notre jury de thèse.

PREMIER CHAPITRE

SUR LE CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL ET LE BENZYL-1-CYCLOHEXANOL-1

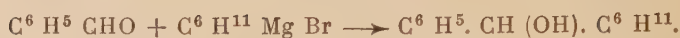
Nous décrirons dans ce chapitre les modes opératoires suivis pour la préparation des deux alcools mentionnés dans le titre. La littérature fournissait déjà divers renseignements à ce sujet ; les résultats qu'elle mentionne ont été vérifiés et nous avons pu améliorer les rendements obtenus. Le cyclohexylphénylcarbinol nous a permis d'obtenir un dérivé nouveau, son éther oxalique neutre ; nous l'avons transformé également, par oxydation chromique, en hexahydrobenzophénone ; les oximes de cette cétone fournissent par réduction l'hexahydrobenzhydramine.

CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL



Le cyclohexylphénylcarbinol qui nous a servi au cours de ce travail a été obtenu par l'action du

bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque :



Les indications, que l'on trouve à ce sujet dans la littérature, ont d'abord été suivies par nous, mais nous nous sommes rapidement aperçu qu'il fallait apporter au mode opératoire déjà utilisé quelques modifications si l'on voulait atteindre des rendements convenables.

Si, après avoir préparé le magnésien, on y ajoute l'aldéhyde benzoïque sans précaution particulière, puis que l'on chauffe quelques heures, on n'obtient en produit pur qu'un rendement de 35 % de la théorie au plus ; il y a formation, en effet, en quantité assez grande de l'hydrocarbure éthylénique correspondant au cyclohexylphénylcarbinol autant du fait de la déshydratation du carbinol pendant sa préparation que pendant sa purification par distillation dans le vide.

En outre la réaction entre le bromure de cyclohexyle et le magnésium ne semble pas être intégrale et si l'on emploie les proportions calculées de magnésium et d'aldéhyde, on retrouve toujours une certaine quantité d'aldéhyde non transformée. Pour remédier à cet inconvénient il faut ramener la quantité d'aldéhyde employée à 0,60 mol. par molécule théorique d'organomagnésien.

En tenant compte de ces remarques qui s'accordent, d'ailleurs, avec les observations faites par

MM. Sabatier et Mailhe quant à la stabilité médiocre des alcools de ce groupe, nous avons apporté quelques modifications au mode de synthèse du cyclohexylphénylcarbinol. La préparation a été conduite de la manière suivante :

On introduit dans un ballon qu'on munira ensuite d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome 24 g. (1 at.) de magnésium en ruban et 150 cm³ d'éther anhydre, puis on ajoute, par petites portions et en agitant fréquemment, 163 g. (1 mol.) de bromure de cyclohexyle récemment distillé (eb. 70° sous 30 mm.) et dilué de son volume d'éther. La réaction dégage beaucoup de chaleur, on ajoute le bromure lentement pour ne pas échauffer trop le contenu du ballon. Au bromure de cyclohexylmagnésium ainsi formé on ajoute peu à peu 60 g. (6/10 mol.) d'aldéhyde benzoïque récemment rectifiée (eb. 77° sous 22 mm.) également diluée de son volume d'éther. Pendant l'introduction de l'aldéhyde le ballon est agité constamment et refroidi par immersion dans l'eau glacée. Après une réaction assez vive on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures sans chauffer. On décompose, alors, le complexe magnésien formé par de l'eau additionnée de glace et d'acide acétique. La couche éthérée séparée de la liqueur aqueuse acide est lavée au carbonate, puis au bisulfite de soude. Après l'évaporation de l'éther le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Le cyclohexylphénylcarbinol distille assez lentement et se solidifie

dans le réfrigérant et dans le récipient. Cette manière de faire a l'avantage de fournir immédiatement un produit pur, autrement très difficilement cristallisable de ses dissolvants.

Le cyclohexylphénylcarbinol ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux incolores d'une odeur aromatique assez forte. Il fond à 50° et est facilement soluble dans les dissolvants organiques; une recristallation de l'éther de pétrole ne modifie pas son point de fusion. Le rendement s'élève à 80 % de la théorie.

On trouve dans la littérature pour le cyclohexylphénylcarbinol les constantes physiques suivantes : F. 41°, Eb. 168° sous 20 mm. (1) F. 50-50, 5°, Eb. 162° sous 17 mm. (2) F. 41° pour le produit brut et 50° pour le produit pur (3), F. 50-51°, Eb. 152-157° sous 12 mm. (4) et F. 48-49°, Eb. 161-162° sous 15 mm. (5). Les deux dernières indications ont été établies pour le cyclohexylphénylcarbinol obtenu soit par l'action du sodium sur l'éther cyclohexylbenzylique, soit par l'action du bromure de phénylmagnésien sur le chlorocycloheptanol.

1. Sabatier et Mailhe, C. r. 139, p. 345; Bl. (3) 33, p. 78; A. ch. (8) 10, p. 538.

2. Auwers et Treppmann, Ber. 48, p. 1220.

3. Rheinboldt et Roleff, J. p. ch. 109, p. 185 (1925).

4. Schorigin, Ber. 58, p. 2031 (1925).

5. Godchot et Mlle Cauquil, Bull. bim. Soc. ch. Fr., 7/1928, p. 18.

DÉRIVÉS DU CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL

Parmi les dérivés du cyclohexylphénylcarbinol sur lesquels la littérature chimique fournit des renseignements il faut citer la phényluréthane, le phtalate acide, la cétone correspondante (autrement dit l'hexahydrobenzophénone) et le carbure éthylénique provenant de sa déshydratation. Nous passerons ici en revue ces corps exception faite pour l'hydrocarbure éthylénique qui sera traité dans le deuxième chapitre. Nous ajouterons également la description d'un éther oxalique neutre du cyclohexylphénylcarbinol que nous avons obtenu au cours de nos recherches. Cet éther n'est pas mentionné dans la littérature.

La phényluréthane de point de fusion 146-147° a été préparée par M. Godchot et Mlle Cauquil (1). Ce sont les mêmes auteurs qui ont obtenu le phtalate acide fusible à 162—163°.

Nous avons appliqué en vue de la synthèse de cet éther la méthode générale d'obtention des phtalates acides établie par Pickard et Kenyon (2). Celle-ci consiste à faire réagir l'alcool et l'anhydride phtalique chauffés en quantités équimoléculaires pendant 15 heures vers 110-120°. Le produit, issu de la réaction est dissous dans le carbonate de soude et épuisé à l'éther de pétrole. La liqueur

1. *Loc. cit.*

2. *Chem. Soc. Lond.*, 91, p.2058 (1907).

aqueuse est acidulée puis épuisée à l'éther ; ce solvant extrait l'éther phtalique formé que l'on fait recristalliser dans l'éther de pétrole.

Le rendement en produit pur fondant à 162° s'élève à 35 %. Une partie de l'anhydride phtalique est hydratée au cours de cette réaction avec formation d'acide phtalique par suite d'une déshydratation partielle du cyclohexylphénylcarbinol.

Titration du phtalate acide. — 0 gr. 4682 g de phtalate acide sont dissous dans 10 cm³ d'une solution titrée de potasse qui équivalent à 4 cm³ 96 KOH n/1. L'excès de potasse exige pour sa neutralisation 3. 575 cm³ HCl n/1 ; soit poids moléculaire trouvé : 338 ; calculé pur C²¹ H²² O⁴ m. = 338.28.

Caractérisation de l'acide phtalique. — Cet acide obtenu à côté du phtalate acide du cyclohexylphénylcarbinol a été caractérisé par titrage et transformation en l'anhydride.

a) *Titration.* — 0.3836 gr. d'acide sont dissous dans 15 cm³ d'une solution titrée de potasse qui équivalent à 7.44 cm³ KOH n/1. Pour titrer l'excès de potasse on a employé 2.81 cm³ HCl n/1 ; d'où poids moléculaire trouvé : 165.69. Calculé pour C⁸ H⁶ O⁴ m = 165.1.

b) *Formation d'anhydride phtalique.* — On a suivi la méthode d'Oddo et Manuelli (1) en traitant le sel de soude neutre de l'acide phtalique en solution aqueuse par la quantité calculée d'anhydride acétique. Après lavage à l'eau et dessiccation l'anhydride phtalique fond à 128° (2).

1. Gazz. chim ital., 26, II, p. 482 (1896).

2. Oddo et Manuelli, *loc. cit.*; Braren et Buchner, Ber. 34, p. 995 (1901); Freund et Fleischer, Lieb. Ann., 399, p. 232 (1913); Rowe, Chem. Soc. Lond. 129, I, p. 703 (1926). Les points de

Le point de fusion de l'acide phtalique lui-même a été déterminé dans un tube capillaire fermé. L'acide fond à 191° (1).

Hexahydrobenzophénone.

(Benzoylcyclohexane, cyclohexylphénylcétone).



Cette cétone a été obtenue en oxydant le cyclohexylphénylcarbinol par l'acide chromique en solution aqueuse.

A l'alcool on ajoute peu à peu la quantité calculée d'acide chromique mis en solution aqueuse à 10 % ; la température de la réaction était maintenue aux environs de 55°, température légèrement supérieure à celle de la fusion de l'alcool et on agitait constamment.

On complète l'oxydation en chauffant une demi-heure au bain-marie. La liqueur verte est traitée par l'acide chlorhydrique à 10 % en quantité suffisante pour dissoudre l'oxyde de chrome formé et épuisée au benzène. Après décantation et dessiccation de la solution benzénique sur le sulfate de soude anhydre, on évapore le solvant et recristallise le résidu dans l'alcool bouillant. L'hexahydrobenzo-

fusion de ce corps indiqués par les autres auteurs varient de 127° à 131°5.

I. Van de Stadt, Zeitschr. physik. Chem., 41, p. 358 (1902). On trouve dans la littérature des points de fusion variant de 175° à 231°. Cette variation est due à la décomposition de l'acide phtalique en eau et anhydride correspondant.

phénone se dépose en aiguilles fusibles à 54°, le rendement est de 90 % de la théorie. La littérature indique à côté de ce point de fusion (1) les valeurs de 51° (2) 51-52° (3) et 59-60° (4) pour cette constante.

Cette méthode nous a donné les meilleurs résultats. L'oxydation par le mélange chromique ou par l'acide chromique aqueux entreprise à température plus élevée que celle indiquée plus haut conduit à la formation de produits d'oxydation plus avancée, comme l'acide benzoïque et il y a par conséquent diminution importante de rendement.

La semicarbazone de l'hexahydrobenzophénone obtenue en milieu hydroalcoolique et recristallisée dans l'alcool dilué à chaud forme de fines aiguilles blanches fusibles à 169°. On indique, pour ce corps, les points de fusion de 168-169° (5) et 175° (6).

La même cétone fournit deux oximes stéréoisomériques conformément à nos connaissances sur les oximes dérivées des cétones de la formule générale α -CO- β , où α et β sont des radicaux aromatiques ou bien, le cas échéant, aromatique et hydroaromati-

1. Mayer et Scharvin, Ber. 30, p. 1942 (1897) (cétone obtenue à partir du chlorure d'acide hexahydrobenzoïque et C^6H^6 en présence de $AlCl_3$); Auwers et Treppmann Ber. 48, p. 1212, 1223.

2. Sabatier et Mailhe C. r. 139, p. 345. Bl (3) 33, p. 79; A. ch. (8) 10, p. 539 (Oxydation du cyclohexyl phénylcarbinol par le mélange chromique).

3. Rheinboldt et Roleff, loc. cit.

4. Moureu et Mignonac A. ch. (9) 14, p. 335, 358, 359 (1921) (hydrolyse de l'imine correspondante).

5. Auwers et Treppmann Ber. 48, p. 1212, 1223.

6. Skita, Ber. 48, p. 1698 (1915).

que. On les prépare très aisément d'après le mode opératoire suivant :

On dissout les poids égaux de l'hexahydrobenzo-phénone et du chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool dilué, puis on ajoute la solution aqueuse d'un poids double de soude caustique. Après 12 heures de contact on acidule par l'acide chlorhydrique dilué, puis essore le précipité formé. Ce précipité constitué par un mélange d'oximes stéréoisomériques est dissous dans l'acide acétique cristallisable, d'où une précipitation fractionnée par l'eau permet d'obtenir les deux oximes séparées. L'oxime α , la moins soluble, recristallisée dans l'alcool bouillant forme des aiguilles blanches fondant à 155°. L'oxime β , précipitée des eaux-mères de la première, recristallisée dans l'alcool également, forme des prismes fusibles à 111° (1). On indique pour le même produit les points de fusion de 157° (corr) (2), 157° (3) et 158° (4).

Le rendement en oximes est théorique. Deux tiers de produit obtenu sont constitués par l'oxime α , un tiers par son stéréoisomère.

Scharvin (5) a établi pour ces deux oximes les configurations suivantes :

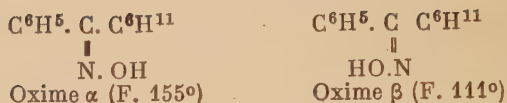
1. Mayer et Scharvin, *loc. cit.*; Scharvin Ber. 30, p. 2862, note (1897).

2. Sabatier et Mailhe, v. p. précédente, annotation 2.

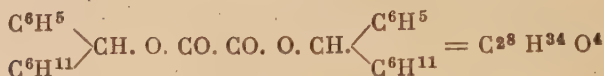
3. Rheinboldt et Roleff, *loc. cit.*

4. Moureu et Mignonac, *loc. cit.*

5. *Loc. cit.*



Éther oxalique neutre du cyclohexylphénylcarbinol.



Les essais de déshydratation du cyclohexylphénylcarbinol effectués avec l'acide oxalique anhydre (COOH-COOH) montrent qu'alors le carbinol s'éthérifie au lieu de se déshydrater. Dans le chapitre suivant nous aurons l'occasion d'étudier les conditions nécessaires à la déshydratation.

Si on chauffe, molécule à molécule, le cyclohexylphénylcarbinol avec de l'acide oxalique bien desséché, on arrive après trois heures de chauffage à un liquide dense qui se solidifie rapidement à froid. Ce corps solide est constitué par un mélange d'acide oxalique hydraté et d'éther oxalique neutre du cyclohexylphénylcarbinol. On élimine l'acide par un lavage abondant à l'eau, puis le carbinol non éthérifié au moyen de l'éther : il reste une masse cristalline qu'on essore ; on la fait cristalliser ensuite dans l'alcool bouillant. Il se dépose un produit microcristallin peu soluble dans les solvants organiques et fusible à 124°.

Analyse qualitative. — 1 gr. de produit est saponifié par la potasse alcoolique à chaud. On évapore à sec, reprend le résidu par une petite quantité d'eau et épuise la solution trouble à l'éther. La solution éthérée évaporée fournit le

cyclohexylphénylcarbinol fusible à 50°. Un mélange d'alcool de cette provenance avec un échantillon du produit pur présente le même point de fusion.

Dans la solution aqueuse on trouve les ions oxaliques à l'aide du chlorure de calcium en milieu acétique.

ANALYSE QUANTITATIVE.

a) *Poids moléculaire par cryoscopie.* — La détermination a été faite en prenant le benzène cristallisable comme solvant.

0,2803 gr. de substance en solution dans 14.1429 gr. de benzène provoquent un abaissement du point de congélation de 0.225°. D'où poids moléculaire trouvé : 432.

Calculé pour $C^{28}H^{34}O^4 = 434.40$.

b) *Indice de saponification.* — 1.013 gr. de substance sont chauffés pendant 2 heures avec 25 cm³ d'une solution alcoolique de potasse qui équivalent à 15,79 cm³ KOH n/1. Pour doser l'excès de potasse on a employé 11,11 cm³ HCl n/1 ; d'où l'indice de saponification trouvé : 258,3. Calculé pour $C^{28}H^{34}O^4$ ind. sap. = 258.

Hexahydrobenzhydrylamine.

On obtient cette amine par la réduction des oximes de l'hexahydrobenzophénone.

On met en dissolution dans l'alcool absolu 10 gr. d'oxime (mélange $\alpha + \beta$) et à cette solution bouillant à reflux on ajoute par petits morceaux 18 gr. de sodium métallique et une quantité d'alcool absolu égale au décuple de la quantité de sodium. Quand tout le sodium a disparu, on neutralise le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique dilué et distille

l'alcool sous pression réduite. Le résidu formé du chlorhydrate de l'amine est dissous dans un grand excès d'eau et la solution aqueuse est agitée avec du benzène pour éliminer l'oxime non réduite. Ensuite on met la base en liberté par un excès de potasse solide et épuise la liqueur trouble au benzène. La solution benzénique séchée sur la potasse est privée du solvant par distillation et le résidu est soumis à une distillation dans le vide. L'amine formée passe toute entière à 153-154° sous 16 mm. de pression. C'est un liquide incolore, d'odeur faible, absorbant rapidement le gaz carbonique. Le rendement est de 90 % de la théorie.

Picrate. $C^{13}H^{10}N$. $C^6H^3(OH)(NO^2)^3$ obtenu en mélangeant les quantités équimoléculaires d'amine et d'acide picrique en solution benzénique. Un précipité se produit immédiatement; on le recueille après 12 heures. Ce picrate se présente sous forme de lamelles jaunes fusibles à 157° (bloc Maquenne).

Chlorhydrate $C^{13}H^{10}N.HCl$ se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique en excès sur l'amine. Il est assez difficilement soluble dans l'eau froide et est précipité de cette solution par l'acide chlorhydrique concentré. Recristallisé dans l'eau bouillante il se présente en prismes fusibles à 220-221° au bloc Maquenne.

Dosage de chlore. — Substance 0,3993 gr. $AgCl$ 0,2507 gr., soit $Cl = 15,59 \%$. Calculé pour $C^{13}H^{10}NCl$: 15,66 % Cl .

Bromhydrate : $C^{13}H^{10}N.HBr$ obtenu comme le précédent est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude d'où il se dépose après refroidissement en aiguilles fondant à 230-231° au bloc Maquenne.

Dosage de brome. — Substance 0,4415 gr., $AgBr$ 0,4010 gr., soit $Br = 38,64\%$. Calculé pour $C^{13}H^{10}N Br$: 38,59 % Br .

Acétate : $C^{13}H^{19}N$. CH^3COOH . On l'obtient en neutralisant l'amine par la quantité calculée d'acide acétique cristallisable au sein de l'éther anhydre.

Les aiguilles cristallines qui se déposent immédiatement, fondent à $117-118^{\circ}$ au bloc Maquenne.

Dosage d'azote. — Substance 0,3055 gr., vol. de $N = 14,2 \text{ cm}^3$, pression 755 mm. $t = 11^{\circ}$; soit $N = 5,56 \%$. Calculé pour $C^{13}H^{23}NO^3$: 5,61 % N .

Iodométhylate de la N — diméthylhexahydrobenzhydrylamine :

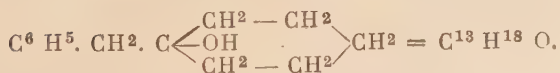


Ce sel quaternaire se prépare en faisant réagir l'iodeure de méthyle sur l'amine primaire en présence de lessive de soude diluée. On agite 0,5 gr. d'amine avec $2,5 \text{ cm}^3$ d'iodeure de méthyle (large excès) et 5 cm^3 de soude deux fois normale.

Le précipité est recueilli après 24 heures, après dessiccation dans le vide et recristallisation dans l'alcool dilué, il fond à 198° (bloc Maquenne).

Dosage de l'iode. — Substance 0,4292 gr. $Ag \text{ I } 0,2803 \text{ gr.}$, soit $I = 35,18 \%$. Calculé pour $C^{16}H^{26}NI$: 35,41 % I .

BENZYL-1-CYCLOHEXANOL-1

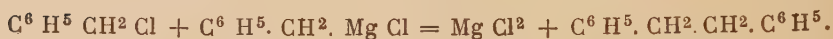


Les modes d'obtention de cet alcool tertiaire indiqués dans la littérature se basent tous sur la réaction entre le chlorure de benzylmagnésium et la cyclohexanone.

Il y a formation de dibenzyle en quantité plus

ou moins importante; Auwers et Treppmann (1) essayent d'empêcher cette réaction parasite en versant l'organomagnésien dans la solution éthérée de la cyclohexanone, mais cette manière de faire n'a aucune influence sur la formation de dibenzyle.

La production de dibenzyle, en effet, semble avoir lieu au moment de la préparation du magnésien lui-même; il est probable que la réaction qui lui donne naissance :



est favorisée par la concentration de la solution éthérée, l'élévation de température et un excès momentanément trop grand de chlorure de benzyle.

En effectuant la préparation du magnésien du chlorure de benzyle et le condensant avec la cyclohexanone sans précautions particulières, on obtient qu'un mélange de benzylcyclohexanol avec une quantité importante de dibenzyle. Malgré la différence entre leurs points d'ébullition, leur isolement par distillation ne fournit aucun résultat satisfaisant.

Si on effectue la condensation suivant le mode opératoire d'Auwers et Treppmann, on n'obtient pas de meilleur résultat.

Nous avons obtenu un bon résultat en préparant le magnésien et en effectuant la condensation à basse température, ce qui exclut toute quantité importante de dibenzyle.

1. *Loc. cit.*, p. 1218.

Dans le ballon muni ensuite d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on introduit 12 gr. de magnésium ($1/2$ at.) et une quantité suffisante d'éther anhydre pour le couvrir. On y ajoute peu à peu 63,5 gr. de chlorure de benzyle ($1/2$ mol.) dilué de son double volume d'éther et récemment distillé (eb. 175°) en refroidissant constamment le ballon par l'eau glacée. Le chlorure de benzylmagnésien formé, on ajoute par petites portions 40 gr. de cyclohexanone ($3/10$ mol.) récemment distillée (eb. $155-156^{\circ}$) en solution dans le volume double d'éther en refroidissant toujours le ballon. La réaction assez vive est terminée en peu de temps, on chauffe ensuite 10 minutes au bain-marie. Après le refroidissement, on décompose le produit par la glace et l'acide acétique. La solution étherée du carbinol est desséchée sur le sulfate de soude sec, l'éther distillé et le résidu purifié par distillation dans le vide. La fraction recueillie entre $152-156^{\circ}$ sous 18 mm. est une huile incolore qui se prend rapidement en masse et recristallisée dans l'éther de pétrole, fond à 58° . Nous n'avons pas observé, comme pour l'alcool secondaire isomère, une formation accessoire d'hydrocarbure éthylénique résultant de la déshydratation spontanée de l'alcool à température élevée.

On indique pour le benzyl-1-cyclohexanol-1 F. 33° , Eb. 160° sous 20 mm (1), F. $57.5-58.5^{\circ}$, Eb

1. Sabatier et Mailhe, C. r. 138, p. 1323 (1904); BI (3). 33, p. 76 (1905); A. ch (8) 10, p. 547 (1907).

152-157° (sans indication de pression) (1), F 58-60° (2) et 65-66° (3).

Le produit cristallise en aiguilles d'odeur aromatique, il est très soluble dans les solvants organiques. Le rendement atteint 75 % de la théorie (4).

1. Auwers et Treppmann, *loc. cit.*, p. 1218.

2. Friedemann, *loc. cit.*

3. Porcher, thèse doct. pharm., Paris, 1920 ; comp. Bl (4) 34, p. 324-334 (1922).

4. Au cours de nos recherches nous avons préparé également deux alcools secondaires sur lesquels nous n'avons pas trouvé des indications dans la littérature. Ce sont le cyclohexylfurylcarbinol $C^6H^{11}.CH(OH)C^4H^3O$, huile jaune bouillant à 137-5° sous 15 mm. ($d_0 = 1.187$, $d_{13} = 1.181$) et le p-méthoxyphénylcyclohexylcarbinol $CH^3O.C^6H^4.CH(OH).C^6H^{11}$, corps solide cristallisant dans l'éther de pétrole en paillettes blanches fusible à 84°. Son carbure éthylénique bout à 173-174° sous 20 mm.

CHAPITRE II

LES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET LEUR CONSTITUTION

Dans ce chapitre nous étudierons les conditions nécessaires pour l'obtention des hydrocarbures éthyléniques. Il y sera également question des essais de préparation des glycols, d'isomérisation d'oxydes d'éthylène et d'autres réactions qui devaient nous conduire à la démonstration de la constitution des hydrocarbures en question.

DÉSHYDRATATION DU CYCLOHEXYLPHÉNYLCARBINOL ET DU BENZYL-1-CYCLOHEXANOL-1

Les alcools étudiés perdent facilement de l'eau sous l'action des agents déshydratants. Le cyclohexylphénylcarbinol se déshydrate, en partie, spontanément pendant sa distillation dans le vide, il semble même se dédoubler partiellement en eau et hydrocarbure éthylénique au cours de sa préparation ; sa stabilité est donc assez médiocre.

D'autre part, il est intéressant de signaler que l'alcool tertiaire, le benzyl-1-cyclohexanol-1, distille

sans aucune décomposition sous pression réduite. Cependant d'après MM. Sabatier et Mailhe (1) la tendance des alcools tertiaires à se déshydrater se manifeste quand on cherche à préparer leurs éthers acétiques ou leurs phényluréthanes. Sauf dans deux cas (méthyl — et éthylcyclohexanol) les alcools de cette série soumis à l'action de l'anhydride acétique ou de l'isocyanate de phényle donnent naissance aux hydrocarbures éthyléniques correspondants.

Au contraire la phényluréthane du cyclohexylphénylcarbinol a pu être préparée et même comme on le verra plus loin la tendance de cet alcool secondaire à former des éthers sels est plus forte, que sa tendance à se déshydrater.

Pour la déshydratation des alcools MM. Sabatier et Mailhe se sont servis du chlorure de zinc anhydre mis en réaction avec l'alcool vers 160°. Dans les cas qui nous intéressent particulièrement ils ont obtenu à partir du cyclohexylphénylcarbinol un carbure éthylénique bouillant à 138° sous 20 mm., $d_0 = 0,982$, $d_{14}^4 = 0,970$ (2) ; la déshydratation du benzyl-1-cyclohexanol-1 leur a fourni également un hydrocarbure éthylénique bouillant à la température indiquée pour le précédent. Sa densité était un peu plus élevée : $d_0 = 0,983$, $d_{14}^4 = 0,973$ (3).

1. C. r. 138, p. 1324 (1904).

2. C. r. 139, p. 345 (1904), Bl (3) 33, p. 79 (1905) ; A. ch. (8) 10, p. 539 (1907).

3. C. r. 138, p. 1323 (1904) ; Bl (3) 33, p. 76 (1905) ; A. ch. (8) 10, p. 547 (1907).

Les idées de ces savants sur la constitution chimique des hydrocarbures décrits mentionnées dans l'introduction à ce travail, furent complétées un peu plus tard par M. Sabatier qui dans une communication privée à la rédaction de la IV^e édition de *Chimie organique* de Beilstein (1) considère le carbure $C^{13}H^{16}$ dérivé du benzyl-1-cyclohexanol-1 comme un mélange de benzyldènecyclohexane et de benzyl-1-cyclohexène-1,2.

Auwers et Treppmann se servent de divers déshydratants tels l'acide oxalique, le bisulfate de potasse et l'anhydride phosphorique. Ils considèrent les hydrocarbures obtenus à partir soit de l'un, soit de l'autre alcool comme identiques et constitués par le benzyl-1-cyclohexène-1,2.

Ainsi le benzyl-1-cyclohexanol-1 chauffé pendant une heure vers 150-160° avec 1,5 partie de bisulfate de potasse fournit le benzyl-1-cyclohexène-1,2 bouillant à 125° sous 11,5 mm., $d_4^{20} = 0,962$. Dans les mêmes conditions, le cyclohexylphénylcarbinol conduit à un hydrocarbure bouillant à 125° sous 13 mm. (2) $d_4^{20} = 0,961$. La déshydratation par l'acide oxalique donne un hydrocarbure bouillant à 140° sous 22 mm. Enfin l'anhydride phosphorique, à 160°, conduit à un hydrocarbure qui distillé dans le vide, passe à 133° sous 19 mm. $d_4^{20} = 0,964$ (3).

1. Vol. V, p. 584.

2. Le point d'ébullition observé dans cette expérience paraît aux auteurs trop bas.

3. *Loc cit.*, p. 1218, 1220, 1221.

Friedemann (1) déshydrate le benzyl-1-cyclohexanol-1 par l'acide oxalique et arrive au benzyl-1-cyclohexène-1.2 bouillant à 133° sous 14 mm., $d_4^{20} = 0,964$.

Reich, Wijck et Waelle (2) de leur côté traitent le cyclohexylphénylcarbinol par l'acide sulfurique. Le carbure résultant de cette opération bout à 122-123° sous 11 mm., sa densité à 17° égale 0,964.

Enfin M. Porcher déshydrate le benzyl-1-cyclohexanol-1 par distillation sous pression réduite en présence de ponce sulfurique et obtient un hydrocarbure bouillant à 132-134° (pression non mentionnée). Ce benzyl-1-cyclohexène-1,2 chauffé pendant 6 heures avec de l'éthylate de sodium ne s'est pas isomérisé en benzylidèncyclohexane (3).

Pour déshydrater le cyclohexylphénylcarbinol et le benzyl-1-cyclohexanol-1 nous avons employé l'acide oxalique desséché.

Si l'on emploie de l'acide oxalique parfaitement déshydraté, on constate que le benzyl-1-cyclohexanol se déshydrate facilement et fournit avec un très bon rendement le carbure éthylénique. Le cyclohexylphénylcarbinol, au contraire, dans les mêmes conditions ne se déshydrate pas, mais s'éthérifie en donnant un éther oxalique neutre décrit plus haut ; il ne se forme, en même temps, qu'une quantité négligeable du carbure attendu.

1. *Loc. cit.*

2. *Loc. cit.*, p. 246.

3. *Loc. cit.*, p. 20.

Ce résultat un peu surprenant nous a conduit à rechercher les conditions les meilleures pour l'emploi, dans ce cas particulier, de l'acide oxalique. Etant donné l'éthérification qui se produit quand cet acide est exempt d'eau et le fait, que l'éther oxalique, qui prend naissance, résiste à l'action de l'eau formée en même temps que lui, il apparaissait comme nécessaire, en vue d'assurer la déshydratation de l'alcool sans éthérification, d'employer l'acide oxalique contenant d'emblée une certaine quantité d'eau.

L'acide hydraté ordinaire (à $2 \text{ H}_2\text{O}$) ne modifie pas le carbinol qu'on retrouve finalement inaltéré.

Si on mélange l'acide à $2 \text{ H}_2\text{O}$ avec poids égal d'acide desséché, ce qui fournit un acide à $1 \text{ H}_2\text{O}$, il y a éthérification partielle du carbinol, mais on isole, en même temps, 60 % de la quantité attendue du carbure éthylénique.

Enfin en augmentant la quantité d'eau présente dans l'acide utilisé jusqu'à une proportion correspondant à $(\text{COOH})_2 \cdot 5/4 \text{ H}_2\text{O}$ la déshydratation s'effectue avec un très bon rendement.

La tendance du cyclohexylphénylcarbinol à s'éthérifier au contact de l'acide oxalique semble donc très fortement amoindrie, quand l'acide oxalique contient une quantité d'eau suffisante et cela sans que la déshydratation cesse d'être possible.

Ces faits sont intéressants à signaler au point de vue de la déshydratation en général.

En tenant compte de ces observations on arrive

aisément aux hydrocarbures éthyléniques. La méthode consiste à chauffer molécule à molécule l'alcool secondaire avec l'acide oxalique à $5/4 \text{ H}_2\text{O}$ (l'alcool tertiaire avec l'acide oxalique desséché) pendant 3 heures vers 140° . Après le refroidissement on dissout l'acide dans l'eau, épuise le mélange à l'éther et lave la solution étherée au carbonate de soude. Après dessiccation sur le sulfate de soude sec, on distille l'éther et purifie le résidu par distillation sous pression réduite. La déshydratation de l'alcool secondaire ainsi que celle de l'alcool tertiaire, conduisent à des hydrocarbures éthyléniques liquides, bouillant à 138° sous 20 mm et $135\text{-}136^\circ$ sous 18 mm. La densité de l'hydrocarbure dérivé du cyclohexylphénylcarbinol est 0.982 à 0° et 0.967 à $12,5^\circ$. De même pour l'autre carbure nous avons trouvé $d_0 = 0,982$ et $d_{12,5} = 0.966$.

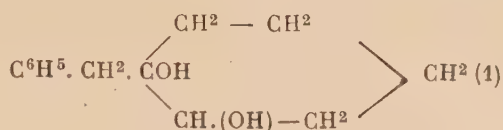
Le rendement en produit pur s'élève à 80-85 % de la théorie.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES

Nous avons mentionné dans l'introduction les recherches effectuées par Auwers et Treppmann sur ce sujet. Avant d'exposer nos propres résultats nous donnons un aperçu plus détaillé de leur travail.

Ils étudièrent d'abord l'oxydation de l'hydrocarbure dérivé du benzyl 1-cyclohexanol-1. Le permanganate de potasse, en milieu hydroacétonique leur a fourni à côté de l'acide benzoïque un corps blanc,

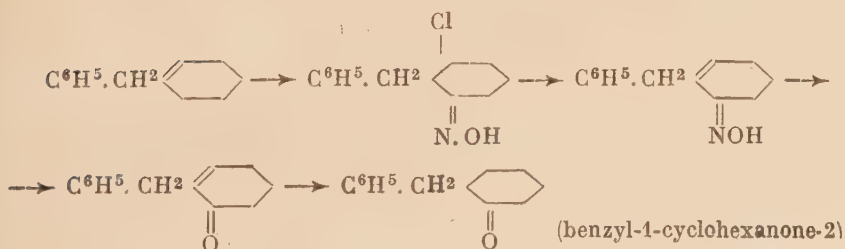
cristallin fusible à 105° de formule brute $C^{13}H^{18}O^2$ qui correspondait, pour cette substance, au glycol



La production d'acide benzoïque était un résultat insuffisant, car le benzyliénecyclohexane aussi bien que le benzyl-1-cyclohexène-1,2 pouvait s'oxyder en donnant cet acide. Auwers et Treppmann se sont donc proposé d'établir la constitution recherchée par une suite de réactions appliquées aux carbures des deux provenances et qui devaient conduire, à partir du benzyl-4-cyclohexène-1,2 à la benzyl-4-cyclohexanone-2, et à partir du benzyliénecyclohexane à l'hexahydrobenzophénone.

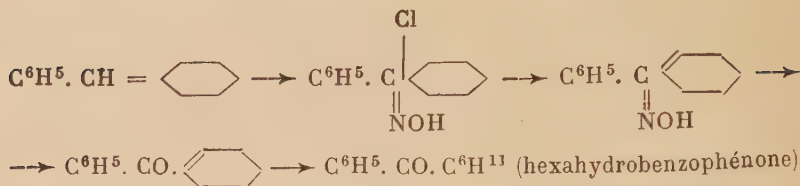
La marche suivie est résumée ci-dessous, pour l'un et l'autre cas, de façon schématique :

1° Au départ du benzyl-1-cyclohexène-1,2 :



1. *Loc. cit.*, p. 1219. Cette oxydation a été reprise par M. Porcher avec le même résultat. Le P. F. du glycol est indiqué à 106-107° (*loc. cit.*, p. 21).

2° Au départ du benzylidèncyclohexane :

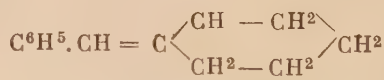


Or, dans les deux cas, on obtint, finalement, un corps cétonique liquide qui n'était autre que la benzyl-1-cyclohexanone-2. Cette cétone ne pouvant se former de façon régulière qu'à partir du benzyl-1-cyclohexène-1,2, il s'en suivait que cet hydrocarbure était le produit commun de la déshydratation des deux alcools. Ce résultat s'accordait avec celui des essais spectrochimiques.

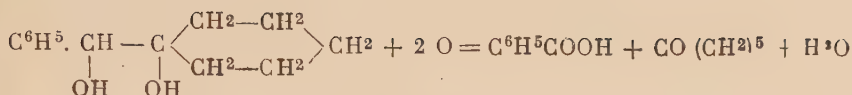
Nous abordons maintenant l'exposé de nos recherches.

a) Oxydation permanganique et chromique des hydrocarbures éthyléniques.

Nous nous sommes proposé d'oxyder les deux carbures pour comparer les résultats obtenus dans chaque cas. On pouvait prévoir que le benzylidèncyclohexane

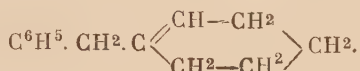


oxydé par le permanganate de potasse donnerait d'abord naissance au glycol correspondant selon la réaction de Wagner. Ce glycol, l'oxydation se poursuivant, semblait devoir engendrer l'acide benzoïque en même temps que de la cyclohexanone :



Ces deux produits pourraient être nettement caractérisés.

Quant au benzyl-1-cyclohexène 1,2



il devait fournir le glycol décrit par Auwers et Treppmann, ce dernier composé se coupant également entre les atomes de carbone portant les hydroxyles semblait devoir donner un acide cétonique $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)^4\text{COOH}$.

En cas d'oxydation plus avancée, on pouvait trouver quatre acides résultant de l'oxydation de l'acide cétonique ; ce sont les acides phénylacétique, benzoïque, glutarique et adipique.

I. Oxydation de l'hydrocarbure dérivé du cyclohexylphénylcarbinol.

En oxydant cet hydrocarbure par la quantité de permanganate calculée pour l'obtention du glycol nous ne sommes pas arrivés au résultat cherché, la majeure partie de l'hydrocarbure restant inattaquée. Nous avons alors essayé d'employer une quantité double d'oxydant.

Mode opératoire : 5 gr. d'hydrocarbure sont traités par 6,25 gr. de permanganate en solution aqueuse à 5 %. Le mélange est agité mécaniquement pendant 8 heures jusqu'à décoloration.

L'oxydation terminée, on sépare le bioxyde de manganèse par essorage et fait bouillir le précipité de MnO_2 avec de l'eau. Après filtration on ajoute cette quantité de liqueur à la quantité principale. La liqueur alcaline lavée abondamment à l'éther n'abandonne rien à ce dissolvant, autrement dit l'oxydation ne s'est pas arrêtée à la formation du glycol ni même à celle de la cyclohexanone. Il y avait eu formation d'acides résultant d'une oxydation plus avancée.

La solution alcaline fut alors franchement acidulée par l'acide chlorhydrique et le liquide surnageant un précipité d'acides libres soumis à un entraînement à vapeur d'eau.

Le distillat est alcalinisé par la soude en présence de phlatéine, puis on concentre à quelques cm³. On acidule alors par HCl qui met de l'acide benzoïque en liberté. Après recristallisation dans l'eau bouillante cet acide fond au point indiqué, 121-122°.

Le résidu de distillation après concentration sous pression réduite et dessiccation est épuisé par l'éther anhydre dans un appareil de Soxleth. La solution éthérée laisse à l'évaporation un produit cristallisé formé uniquement d'acide adipique ; celui-ci recristallisé dans l'eau bouillante fond à 149°.

Cet acide a été caractérisé davantage par titrage et transformation en dianilide.

a) *Titrage* 0.2798 gr d'acide sont dissous dans 15 cm³

d'une solution titrée de NaOH qui équivalent à 6.17 cm³ NaOH n/1. Pour titrer en retour l'excès de soude on a employé 2.35 cm³ HCl n/1 ; soit poids moléculaire trouvé: 145.8. Calculé pour C⁶H¹⁰O⁴ m = 146.1.

b) *Dianilide*. — Ce corps s'obtient par la réaction entre l'aniline et l'acide libre (1) ou bien l'aniline et le chlorure d'adipyle (2).

Pour obtenir ce dernier nous avons procédé d'après la méthode indiquée par Etai (3). Dans un ballon muni d'un tube à dégagement on introduit 20 gr. de pentachlorure de phosphore, puis par petites portions, 7 gr. d'acide adipique. La réaction amorcée par échauffement léger devient plus vive et quand tout l'acide a été ajouté on chauffe le mélange jusqu'à liquéfaction complète ; après refroidissement on sépare le POCl³ formé par distillation sous 25 mm. Le résidu formé par le chlorure d'adipyle est traité sans aucune purification préalable.

4 gr. de ce chlorure sont ajoutés lentement à 6 gr. d'aniline en refroidissant, puis après réaction on chauffe au bain-marie. Les cristaux de la dianilide sont essorés, lavés à l'acide chlorhydrique dilué pour les débarrasser de l'excès d'aniline et recristallisés dans l'alcool dilué en présence du noir animal ; ils fondent à 235°. Le rendement est à peu près théorique.

La littérature indique les points de fusion de 233° (4) et 240° (5).

Les résultats de l'oxydation se résument uniquement dans l'obtention des acides benzoïque et adipique. L'absence de la cyclohexanone ne permettait aucune conclusion définitive ; si l'on oxyde, en effet,

1. Bouveault et Tetry Bl. (3) 25, p. 444 (1901) . Bödtker Ber-39, p. 2765 (1906).

2. Balbiano, Gazz. chim. ital., 32-I, p. 446 (1902).

3. A. ch. (7), 9, p. 369-370 (1896).

4. Balbiano, *loc. cit.*

5. Bödtker, *loc. cit.*

cette cétone par le permanganate dans les conditions identiques à celles réalisées lors de l'oxydation de l'hydrocarbure, on obtient également de l'acide adipique; celui-ci a été caractérisé comme le précédent.

L'oxydation du carbure réalisée au moyen de l'acide chromique en solution aqueuse conduit à des résultats comparables à ceux de l'oxydation permanganique.

2. Oxydation de l'hydrocarbure dérivé du benzyl-1-cyclohexanol-1.

Cette opération entreprise avec les mêmes quantités d'hydrocarbure et de solution permanganique et dans les mêmes conditions que pour l'hydrocarbure précédent nous a fourni exclusivement de l'acide benzoïque. Nous n'avons pas pu trouver d'acides résultant de l'oxydation du noyau cyclohexanique, ce qui correspond aux résultats d'Auwers et Treppmann et de Porcher. L'oxydation effectuée par ces derniers en milieu acétonique leur a permis d'isoler également un glycol, dans notre cas l'oxydation en milieu aqueux est plus avancée.

b) Essais d'obtention des glycols.

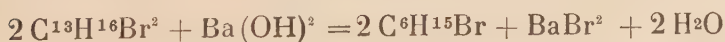
La synthèse des glycols dérivés des deux hydrocarbures éthyléniques pouvant nous amener à l'obtention de corps solides facilement comparables, nous nous sommes proposé de préparer ces corps au moyen du dibromure de l'hydrocarbure éthylénique ou des iodhydrines correspondantes.

D'après les données de la littérature (1) le dibromure du benzyl-1-cyclohexène-1,2 est un corps instable, facile à préparer.

En effet, les hydrocarbures en question se combinent très aisément au brome pris en solution aqueuse saturée, en donnant des bromures liquides, incolores, assez stables à température ordinaire, se décomposant brusquement quand on les soumet à la distillation sous pression réduite.

Les solutions de brome dans le sulfure de carbone, même diluées, altèrent facilement les hydrocarbures avec formation des masses goudronneuses.

Le dibromure $C^{13}H^{16}Br^2$ préparé par l'action de l'hydrocarbure dérivé du cyclohexylphénylcarbinol sur l'eau de brome saturée est séparé de la couche aqueuse par un épuisement à l'éther. Après évaporation de l'éther dans le vide à froid, le résidu est traité à l'ébullition par la quantité calculée d'eau de baryte au dixième. La liqueur se colore en brun et on aboutit à une huile brune, dense, qui après neutralisation du milieu par HCl dilué est soumise à un entraînement à vapeur d'eau. On extrait du distillat par l'éther une huile jaunâtre, d'odeur assez forte. L'analyse qualitative y démontre la présence de brome et d'une liaison éthylénique. La réaction entre le dibromure et l'eau de baryte semble alors se produire comme il suit :

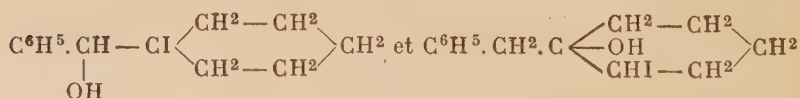


1. Porcher, *loc. cit.*, p 21; Schoepf et Boettcher Lieb, Ann. 448, p. 7 (1926).

avec formation d'un dérivé éthylénique bromé. Nous n'avons pas pu isoler le glycol du résidu de l'entraînement, mais une huile brune dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Nous avons alors essayé d'obtenir les glycols par l'intermédiaire des iodhydrines.

Quant on fait réagir sur un hydrocarbure éthylénique, en milieu d'éther aqueux, l'oxyde jaune de mercure et l'iode on obtient, comme on sait, des iodhydrines de glycols α par fixation d'acide hypoïdeux sur la liaison éthylénique. M. Tiffeneau a démontré (1) que l'iode se fixait sur le carbone le plus éloigné du radical aromatique, tandis que le groupe hydroxyle se fixe en général sur le carbone voisin de ce radical. On peut alors attribuer aux iodhydrines éventuelles dérivant du benzylidèncyclohexane et du benzyl-1-cyclohexène-1,2 les constitutions suivantes :



MM. Tiffeneau et Fourneau montrèrent également (2) que l'action de la potasse aqueuse sur ces dérivés halogénés conduit à des oxydes d'éthylène.

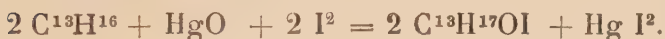
Pour préparer l'iodhydrine on dissout 17 grammes (1/10 mol.) d'hydrocarbure dans 50 cm³ d'éther saturé d'eau, on y ajoute 12 gr. d'oxyde jaune de

1. C. r. 143, p. 649 (1906); 145, p. 811 (1907).

2. C. r. 140, p. 1595 (1905); 146, p. 697 (1908).

mercure, puis par petites portions 25 gr. d'iode. La réaction demande un temps assez long et l'on agite le mélange pour activer l'absorption de l'iode. La réaction ne va d'ailleurs jusqu'à la fin et la solution reste brune. Pour éliminer le biiodure de mercure formé et l'excès d'iode on lave avec une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium, puis une solution étendue de bisulfite de soude. Après un lavage abondant de la couche étherée à l'eau on obtient une solution jaunâtre contenant de l'iodhydrine.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



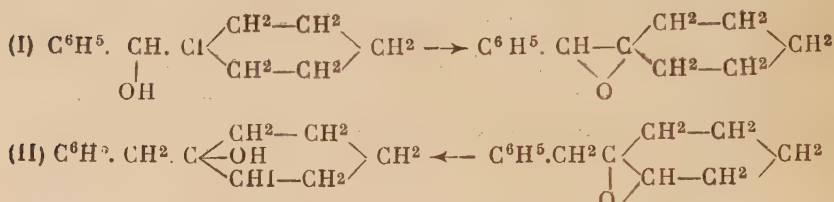
L'iodhydrine elle-même obtenue par évaporation d'éther à froid est un liquide huileux jaunâtre, très instable, qui brunit très vite en se décomposant.

Les deux hydrocarbures ayant été ainsi transformés en iodhydrines, nous avons cherché à préparer à partir de ces dernières les deux glycols dont elles dérivent. L'action de l'acétate de soude en milieu acétique, suivie de saponification n'a fourni que des produits goudronneux.

c) Oxydes d'éthylène et leur isomérisation acide.

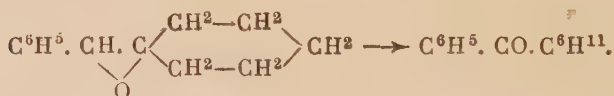
Les essais d'obtention des glycols n'ayant pas donné de résultats favorables, nous nous sommes proposé de préparer les oxydes d'éthylène qui en dérivent par l'action de la potasse aqueuse sur les

iodhydrines. La théorie permet de prévoir qu'en partant de deux iodhydrines différentes on aboutirait à deux oxydes d'éthylène différents :



Ces oxydes soumis à l'action de l'acide sulfurique étendu semblaient devoir s'isomériser en corps cétoniques. Comme l'a démontré M. Porcher (1) l'oxyde de benzyl-1-cyclohexène-1,2 s'isomérisise dans ces conditions en benzyl-1-cyclohexanone-2.

Il était donc à admettre que dans le cas du benzy-
lidèncyclohexane l'oxyde s'isomériserait en hexahydro-
benzophénone :



Pour l'obtention d'oxydes d'éthylène les iodhydrines formées à partir de 17 gr. d'hydrocarbures sont chauffées au bain-marie, à reflux, pendant 6 heures, avec 120 gr. d'une solution aqueuse de potasse à 10 %. On épuise les mélanges à l'éther, filtre et chasse le dissolvant après dessiccation sur le sulfate de soude anhydre. Le résidu est soumis à une rectification dans le vide.

1. *Loc. cit.*, p. 7, 9, 25.

Dans les deux cas nous avons recueilli entre 145-150° sous 18 mm. un liquide qui rectifié encore une fois passe entièrement à 148° sous 18 mm. (150° sous 20 mm.). Cette température correspond au point d'ébullition de l'oxyde d'éthylène. La première fraction de la distillation est constituée par une faible dose d'hydrocarbure régénéré.

Les densités de deux oxydes d'éthylène sont les suivantes: $d_0 = 1,0426$, $d_{12,5} = 1.0388$ pour l'oxyde dérivé du benzylidèncyclohexane supposé, $d_0 = 1.0428$, $d_{12,5} = 1.0387$ pour l'oxyde dérivé du benzyl-1-cyclohexène-1,2 vrai.

Ces oxydes ont été alors transformés en cétones par l'acide sulfurique dilué, à chaud.

5 gr. d'oxyde sont chauffés avec 30 cm³ d'acide sulfurique au cinquième pendant 2 heures à reflux. Les huiles foncées surnageant la couche aqueuse acide sont reprises à l'éther, les solutions éthérées séchées et privées d'éther au bain-marie.

Dans les deux cas nous sommes arrivé à des produits d'isomérisation liquides, incristallisables. L'héxahydrobenzophénone, qui est un composé solide, ne s'est donc pas formée.

Les corps cétoniques ont été traités par le chlorhydrate de semicarbazide en solution aqueuse en présence d'acétate de soude. Après 4-5 jours de repos les semicarbazones formées sont recueillies et recristallisées dans l'alcool dilué. Toutes les deux fondent à 166° en tube capillaire.

Mais comme les semicarbazones de l'hexahydro-

benzophénone et de la benzyl-1-cyclohexanone-2 possèdent les points de fusion très approchés, nous avons procédé à une série de déterminations de points de fusion en mélangeant les semicarbazones entre elles ou bien avec la semicarbazone de l'hexahydrobenzophénone préparée à partir d'un échantillon pur de cette cétone.

Le résultats furent les suivants :

1 ^o Semicarbazone de l'hexahydrobenzophénone	
donne.....F.	169°
1 ^{re} des semicarbazones obtenues comme ci-dessus	
(cyclohexylphénylcarbinol) donne.....F.	166°
Mélange des deux après fusion et resolidification	
donne.....F.	138°-139°
2 ^o Semicarbazone de l'hexahydrobenzophénone	
donne.....F.	169°
2 ^e des semicarbazones obtenues comme ci-dessus	
(benzyl-1-cyclohexanol-1) donne.....F.	166°
Mélange des deux après fusion et resolidification	
donne.....F.	138°-139°
3 ^o Mélange de la 1 ^{re} et de la 2 ^e semicarbazones	
obtenues comme ci-dessus donne.....F.	165°-166°

Ce tableau montre que les deux semicarbazones obtenues plus haut constituent la même substance et par conséquent les corps cétoniques obtenus par isomérisation acide des deux oxydes d'éthylène ne sont autres que la benzyl-1-cyclohexanone-2 elle-même.

Comme cette cétone ne peut se former qu'à partir du benzyl-1-cyclohexène-1, 2, la constitution de ce carbure doit être attribuée aux deux hydrocarbures

résultant de la déshydratation autant du cyclohexyl-phénylcarbinol que du benzyl-1-cyclohexanol-1.

Mais, malgré ce dernier résultat, nous pouvons admettre l'existence du benzylidèncyclohexane dans le produit de la déshydratation du cyclohexyl-phénylcarbinol. Nous sommes amenés à cette supposition par le résultat de l'oxydation permanganique et chromique de cet hydrocarbure. Toutefois le benzylidèncyclohexane semble être un corps instable qui se transforme, par déplacement de la double liaison, en son isomère plus stable, le benzyl-1-cyclohexène-1, 2.

CONCLUSIONS

1° Le cyclohexylphénylcarbinol et son isomère, le benzyl-1-cyclohexanol-1 s'obtient avec bon rendement par la méthode de Grignard, si on a soin d'opérer en température basse et de diminuer pour le cyclohexylphénylcarbinol, la quantité d'aldéhyde benzoïque en rapport avec la quantité d'organomagnésien employée. Pour la purification de cet alcool secondaire semble être indiqué un entraînement à vapeur d'eau, une distillation sous pression réduite le déshydratant partiellement. Le cyclohexylphénylcarbinol fond à 50°, le benzyl-1-cyclohexanol-1, à 58°.

2° L'hexahydrobenzophénone, fusible à 54°, peut être obtenue avec un bon rendement par l'oxydation chromique, en milieu aqueux, du cyclohexylphénylcarbinol, en maintenant la température de la réaction aux environs de 55°. L'oxydation à l'aide des agents plus puissants ou en température plus élevée conduit aux produits résultant de l'oxydation de la cétone elle-même. Cette cétone fournit avec très bon rendement des oximes stereoisomères qui par réduction donnent l'hexahydrobenzhydramine (eb. 153-154° sous 16 mm.).

3° Les hydrocarbures éthyléniques peuvent être obtenus par déshydratation des alcools en question à l'aide de l'acide oxalique. Tandis que le benzyl-1-cyclohexanol-1 se déshydrate facilement sous l'influence de l'acide oxalique desséché, le cyclohexylphénylcarbinol, dans les mêmes conditions, s'éthérifie, en fournissant un éther oxalique neutre fusible à 124°. Pour la déshydratation de cet alcool il est utile de se servir d'un acide oxalique contenant 5/4 mol. d'eau par mol. d'acide.

4° Les hydrocarbures issus de la déshydratation du cyclohexylphénylcarbinol et du benzyl-1-cyclohexanol-1 sont constitués uniquement par le benzyl-1-cyclohexène-1, 2.

Le benzylidèncyclohexane qui semble se former par déshydratation du cyclohexylphénylcarbinol se transforme en son isomère plus stable, le benzyl-1-cyclohexène-1, 2 par un déplacement de la double liaison.

Vu : Le Président de la thèse,
BÉHAL.

Vu : le Doyen,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

